DER SELBSTDIFFUSIONSKOEFFIZIENT VON BLEITETRAMETHYL

Ein Beitrag zur Diffusion in Flüssigkeiten und zu den radioaktiven Zähleigenschaften der Tetramethyle

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
WALTER BAMBYNEK
aus Neisse

Göttingen 1959

62 II/61

D 7

Referent: Doz. Dr. Strehlow

Korreferent: Prof. Dr. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 11. 59

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge", 25, 5/6, 1960
Herausgegeben von Th. Förster, W. Jost, G.-M. Schwab
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Frankfurt am Main

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl

Von
W. Bambynek *
Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Eingegangen am 23. März 1960)

Mit Hilfe von *C*-14 indizierter Substanz wird der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl im Temperaturbereich von 15 bis 30 °C gemessen. Daneben sind im gleichen Temperaturbereich Messungen der Dichte, der Viskosität und des Brechungsindex durchgeführt worden.

Die Ergebnisse werden mit entsprechenden Werten von Zinntetramethyl verglichen. Die Moleküle dieser Stoffe haben gleiches Volumen, während sich die Massen um den Faktor 1,5 unterscheiden. Das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten ist innerhalb der Meßgenauigkeit gleich dem Kehrwert der Wurzel aus dem Verhältnis der Massen. Dieses empirisch gefundene Ergebnis läßt sich unter speziellen Voraussetzungen theoretisch deuten, die aber bei dem Stoffpaar Zinntetramethyl—Bleitetramethyl nicht hinreichend erfüllt sind.

Im Zusammenhang mit in der Literatur vorhandenen theoretischen Ansätzen zur Diffusion in binären Gemischen[1–4] wurde der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl gemessen. In einer früheren Arbeit[5] ist über die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Zinntetramethyl berichtet worden. Unabhängig von dem weitgespannten Ausgangsproblem erscheint der Vergleich der Ergebnisse der Selbstdiffusionsmessungen interessant, da die Moleküle der untersuchten Stoffe gleiche tetraedrische Symmetrie und angenähert gleiche Größe haben, während sich die Massen um den Faktor 1,5 unterscheiden. Auf die Gleichheit der Volumina weisen auch die aus Streumessungen ermittelten Abstände der *C*-Atome vom Zentralatom hin,

* Dissertation, Göttingen 1959.

[1] O. Lamm, J. physic. Chem. **51** (1947) 1063; Acta chem. scand. **8** (1954) 1120; weitere Zitate in: J. physic. Chem. **59** (1955) 1149.

[2] C. S. Hartley and J. Crank, Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 801.

[3] S. Prager, J. chem. Physics **21** (1953) 1344.

[4] K. F. Alexander, Z. physik. Chem. **203** (1954) 181.

[5] W. Bambynek und V. Freise, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 317.

die beim Bleitetramethyl 2,20 ± 0,01 Å[6] und beim Zinntetramethyl 2,18 ± 0,03 Å[7] betragen.

1. Experimenteller Teil

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl wurde mit der zuerst von Anderson und Saddington[8] angegebenen und von Wang[9] weiterentwickelten Kapillar-Methode in der bereits für Zinntetramethyl benutzten Anordnung[5] gemessen. Hierbei wird der Stoffaustausch zwischen einer mit radioaktiv-indizierter Substanz gefüllten Kapillare und dem mit inaktiver Substanz gefüllten Gefäß durch Bestimmung der Abnahme an Radioaktivität der Substanz in der Kapillare ermittelt.

Die Versuchszeit war so bemessen, daß etwa die Hälfte der indizierten Substanzmenge aus der Kapillare hinausdiffundierte. Sie betrug je nach Kapillarlänge 40 bis 70 Stunden. In Vorversuchen haben wir die richtige Rührgeschwindigkeit in der früher beschriebenen Weise bestimmt[5]. Die Diffusionsversuche wurden stets mit 2 Kapillaren durchgeführt. Dadurch konnte nachgeprüft werden, ob während des Versuches die Bedingung der „idealen Rührgeschwindigkeit" gewährleistet war. Die Temperatur war auf 0,02 °C konstant.

Die Bestimmung der vor und nach dem Diffusionsversuch in den Meßkapillaren vorhandenen Tracermengen erfolgte dadurch, daß der Kapillarinhalt als Füllgas in einem Geiger-Müller-Zählrohr verwandt und die Charakteristik (die in der Zeiteinheit gezählten Impulse aufgetragen gegen die am Zählrohr angelegte Spannung) aufgenommen wurde. Über die Verwendung von Bleitetramethyl als Füllgas von Geiger-Müller-Zählrohren ist in der Literatur bereits berichtet worden[10,11]. Die Autoren erhielten selbstlöschende Auslösezählrohre und Plateaus von 100 bis 250 Volt Länge. Wir konnten ihre Ergebnisse nicht bestätigen, obwohl wir die Substanzen verfeinerten Reinigungsmethoden unterwarfen und auf peinlich sauberes Arbeiten achteten.

Die nach jedem Impuls mit großer Häufigkeit auftretenden Nachentladungen bewirkten, daß die Plateaus der Charakteristiken einen für radioaktive Messungen zu großen (größer als 10% bei 100 Volt

[6] C. H. Wong and V. Schomaker, J. chem. Physics **28** (1958) 1007.
[7] L. O. Brockway and H. O. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2036.
[8] J. S. Anderson and K. Saddington, J. chem. Soc. [London] **1949**, 381.
[9] J. H. Wang, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1182, 6317; **75** (1953) 510.
[10] A. S. Keston, Rev. scient. Instruments **14** (1943) 293.
[11] C. L. Meaker, C. S. Wu and L. J. Rainwater, Physic. Rev. **73** (1948) 1240.

Spannungssteigerung) und nicht reproduzierbaren Anstieg zeigten. Diese Schwierigkeiten ließen sich beheben, wenn man nach jedem Impuls mit äußeren Schaltelementen die Löschung der Entladung erzwang. Auf diese Weise war das Zählrohr während einer gewissen Zeit τ, der Totzeit, unempfindlich. Bei dieser Art der Löschung werden jedoch alle die Elementarereignisse nicht registriert, die in das Totzeitintervall fallen. Die Anzahl N der pro Zeiteinheit stattgefundenen Elementarereignisse erhält man aus der Anzahl n der pro Zeiteinheit registrierten Ereignisse mittels der Formel[12]

$$N = \frac{n}{1-\tau n} . \tag{1}$$

Für die Messung der Totzeit empfiehlt sich eine Zwei-Präparaten-Methode. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man das Zählrohr mit einem Präparat „1" bestrahlt. Man registriert n_1 Impulse pro Zeiteinheit. Dann bestrahlt man zusätzlich mit einem Präparat „2" und registriert n_{12} Impulse pro Zeiteinheit. In einer dritten Messung bestrahlt man das Zählrohr mit Präparat „2" allein und registriert n_2 Impulse pro Zeiteinheit. Berücksichtigt man noch den Nulleffekt, bei dem man a Impulse pro Zeiteinheit registriert, so gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} N_1 + A &= \frac{n_1}{1-\tau n_1} ; & N_2 + A &= \frac{n_2}{1-\tau n_2} ; \\ N_{12} + A &= \frac{n_{12}}{1-\tau n_{12}} ; & A &= \frac{a}{1-\tau a} . \end{aligned} \tag{2}$$

In diesen Gleichungen bedeuten kleine Buchstaben die registrierten und große Buchstaben die tatsächlich stattgefundenen Elementarereignisse. Bezeichnet man mit K das Verhältnis der Präparatenstärken $K = N_2/N_1$ und beachtet die Beziehung $N_{12} = N_1 + N_2$, so kann man die Gl. (2) koppeln und daraus K und τ berechnen. Die Rechnung ergibt

$$K^2 = \frac{(n_{12}-n_1)(n_2-a)}{(n_{12}-n_2)(n_1-a)} ; \qquad \tau = \frac{K+1-\alpha}{(K+1)\,n_{12} - \alpha n_1} \tag{3}$$

wobei $\alpha = \dfrac{n_{12}-a}{n_1-a}$ bedeutet.

Die Gleichungen (3) enthalten nur meßbare Größen. Die Größe K gibt zusätzlich eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Präparatenlage.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir in einer Voruntersuchung die Charakteristiken der mit Bleitetramethyl gefüllten Zählrohre aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Kurven nur dann reproduzierbare Plateaus aufwiesen, wenn die Substanz gut gereinigt und im Vakuum

[12] K. Schmeiser, Radioaktive Isotope, Berlin, 1957.

entgast worden war. Die Plateaulänge lag zwischen 200 und 350 Volt, ihr Anstieg zwischen 2 und 3% bei 100 Volt Spannungssteigerung. Bei konstanter, radialer Einstrahlung ist die mittlere Plateauhöhe vom Gasdruck im Rohr unabhängig, während die Plateaulänge von ihm abhängt und bei 10 mmHg ein Maximum durchläuft. Bei Zählrohren, die mit einer Mischung von inaktivem und C-14 indiziertem Bleitetramethyl gefüllt waren, bei denen sich also die Strahlungsquelle im Rohr befand, hängt die mittlere Plateauhöhe linear von der Konzentration an beigemischtem aktivem Bleitetramethyl ab. Die Bestimmung der Totzeit erfolgt in diesem Falle in gleicher Weise wie bei den mit inaktivem Bleitetramethyl gefüllten Rohren. Mit a werden dabei die Impulse bezeichnet, die man infolge der Beimischung von aktiver Substanz im Rohr ohne äußere Einstrahlung registriert. Der Nulleffekt der Anordnung ist klein gegen a und kann vernachlässigt werden. Die abgeleiteten Gleichungen (3) dürfen dann unter Beachtung der veränderten Bedeutung von a auch auf dieses Problem angewandt werden. Es können auf diese Weise C-14 Aktivitäten bis zu 10^{-9} Curie mit einem Fehler von etwa 2% bestimmt werden.

Die Bestimmung der Konzentration an radioaktivem Bleitetramethyl wurde im Prinzip auf folgende Weise durchgeführt. Die zu untersuchende radioaktive Flüssigkeit wird mit einer geeigneten Apparatur aus der Meßkapillare in ein Zählrohr hineinverdampft. Dazu gibt man so viel inaktiven Bleitetramethyldampf, bis der gewünschte Gasdruck im Rohr erreicht ist. Danach wird die Charakteristik des Zählrohres aufgenommen und die mittels der Totzeit korrigierte Anzahl der Impulse pro Minute $N(t)$ in der Mitte des Plateaus bestimmt. Von dieser Impulszahl zieht man den Nulleffekt ab. Man erhält ihn so, daß man das Zählrohr nur mit inaktivem Bleitetramethyl füllt, die Charakteristik aufnimmt und ebenfalls die korrigierten Impulse pro Minute A in der Mitte des Plateaus zählt. Die mittlere Plateauhöhe wurde deshalb als Bezugspunkt gewählt, weil es nicht immer möglich war, genau den gewünschten Gasdruck einzustellen. Da sich aber die mittlere Plateauhöhe mit dem Druck nicht ändert, sondern nur eine Funktion der Konzentration an radioaktiver Substanz im Zählrohr ist, können auf diese Weise Messungen miteinander verglichen werden, bei denen der Gasdruck im Rohr nicht genau übereinstimmt. Die Aktivität N des indizierten Bleitetramethyls nach dem Diffusionsversuch ist dann gegeben durch $N = N(t) - A$.

Füllt man dieselbe Meßkapillare mit radioaktivem Bleitetramethyl der gleichen spezifischen Aktivität, zählt die Impulse pro Minute $N(0)$ in der gleichen Weise wie oben beschrieben, ohne daß vorher ein Diffusionsversuch stattgefunden hat, und zieht davon den Nulleffekt ab, so erhält man die Aktivität N_0 vor dem Diffusionsversuch $N_0 = N(0) - A$. Hat man N und N_0 bestimmt, so kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen, wenn die Zeit t und die Kapillarlänge L bekannt sind.

Als Zählrohr benutzten wir ein Metallzählrohr mit Messingkathode. Die Zählzeit war stets so bemessen, daß der statistische Fehler unterhalb 1% lag. Die mittlere Impulsrate vor dem Diffusionsversuch betrug für die Substanz in Kapillare B (Kapillarlänge $L = 2{,}999$ cm) $N(0) - A = 15672$ Impulse pro Minute, die der Substanz in Kapillare D (Kapillarlänge $L = 3{,}950$ cm) $N(0) - A = 19194$ Impulse pro Minute. Für die mittlere Impulsrate des Nulleffektes, bestimmt mit inaktivem Bleitetramethyl, wurden vor den Diffusionsversuchen 640 und nach ihrer Beendigung 730 Impulse pro Minute gemessen.

Die Herstellung des für die Messungen benötigten inaktiven Bleitetramethyls erfolgte nach Grignard durch Umsetzung von Bleichlorid mit Methylmagnesiumbromid in Äther[13]

$$4\,Mg + 4\,CH_3Br = 4\,CH_3MgBr$$

$$4\,CH_3MgBr + 2\,PbCl_2 = Pb(CH_3)_4 + Pb + 2\,MgBr_2 + 2\,MgCl_2.$$

Für die Synthese des indizierten Bleitetramethyls benutzten wir C-14 markiertes Methyljodid, das wir vom „Radiochemical Centre, Amersham" (England) bezogen haben. Die spezifische Aktivität des damit synthetisierten Bleitetramethyls betrug etwa 15 μc/cm^3.

Um das so dargestellte Bleitetramethyl für Zählrohruntersuchungen verwenden zu können, wurde es einer Feindestillation mit einer Mikro-Drehband-Kolonne unterworfen. Um auch kleine Änderungen der Siedetemperatur messen zu können, haben wir statt des üblichen Quecksilberthermometers an der Abnahmekapillare der Kolonne die Lötstelle eines Thermoelementes (Kupfer-Konstantan) angebracht. Die Vergleichslötstelle befand sich in einem Ofen, dessen Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,01 °C vorgegeben und durch elektronische Regelung konstant gehalten werden konnte. Die Thermospannung wurde verstärkt und von einem Mehrfarbenschreiber registriert. Die Anordnung erlaubte, wechselweise (alle 20 Sekunden) sowohl die Thermospannung als auch den Nullpunkt zu schreiben. Durch Vergleich beider Kurven ließen sich Nullpunktsschwankungen eliminieren. Einem Skalenteil des Schreibers entsprachen 0,08 °C. Mit dieser Anordnung konnten bereits geringe Änderungen der Siedetemperatur während der Destillation registriert und Fraktionen unterschieden werden, deren Siedepunkte weniger als 0,1 °C auseinanderlagen. Bei jeder

[13] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1954.

Fraktion wurde der Luftdruck gemessen und die Siedetemperatur auf 760 mmHg korrigiert. Die Fraktion mit einer Siedetemperatur von 110,4 °C und konstantem Brechungsindex wurde als Meßsubstanz verwandt. Zur Messung des Brechungsindex diente ein ABBE-Refraktometer mit thermostatierbaren Prismen. Die Temperatur war auf 0,1 °C konstant.

Daneben wurden Messungen der Dichte und der Viskosität durchgeführt. Zur Messung der Dichte wurde wegen des hohen Dampfdruckes des Bleitetramethyls ein Pyknometer verwandt, bei dem die Verdampfung verhindert werden konnte. Zur Messung der Viskosität haben wir ein HÖPPLER-Viskosimeter mit Fallrohr G benutzt. Die Eichung erfolgte mit bidestilliertem und im Vakuum entgastem Wasser. Die Temperatur war in beiden Fällen auf 0,05 °C konstant.

2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex, der Dichte und der Viskosität sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Brechungsindex bei 20 °C stimmt praktisch mit dem Wert von 1,5120 nach GRÜTTNER und KRAUSE[14] überein. Für die Dichte fanden dieselben Autoren bei 20 °C 1,9952 g/cm³. Für die Viskosität gibt HUGEL[15] ein $\log \eta - T$ Diagramm an. Danach sind seine Werte um etwa 0,1 mP größer als unsere Werte. Dieselbe Abweichung fanden wir auch beim Vergleich der von HUGEL und von uns früher gemessenen Viskositäten von Zinntetramethyl[5].

Tabelle 1. *Brechungsindizes n, Dichte ϱ und Viskosität η von Bleitetramethyl*

T °C	n	ϱ g/cm³	η mPoise
15	1,5154 ± 0,0001	2,0226 ± 0,0007	6,00 ± 0,03
20	1,5122 ± 0,0001	2,016 ± 0,003	5,61 ± 0,03
25	1,5090 ± 0,0001	2,007 ± 0,003	5,25 ± 0,02
30	1,5060 ± 0,0001	1,996 ± 0,002	4,95 ± 0,01

Tab. 2 enthält die Versuchsergebnisse zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Bleitetramethyl. Zwischen dem Logarithmus des Selbstdiffusionskoeffizienten bzw. der Viskosität und der reziproken absoluten Temperatur ergibt sich in dem betrachteten Temperaturintervall ein linearer Zusammenhang. Er läßt sich

[14] G. GRÜTTNER und E. KRAUSE, Liebigs Ann. Chem. **415** (1918) 338.
[15] G. HUGEL, Kolloid-Z. **131** (1953) 4.

Tabelle 2. *Versuche zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Bleitetramethyl*

Kp B = Kapillarlänge $L = 2{,}999$ cm, *Kp D* = Kapillarlänge $L = 3{,}950$ cm, $N(t) - A$ = mittlere korrigierte Impulsrate abzüglich Nulleffekt nach der Diffusionszeit t, D_0 = Selbstdiffusionskoeffizient ohne Korrektur, D = korrigierter Selbstdiffusionskoeffizient, ΔL = Korrektur der Kapillarlänge. Die mittlere korrigierte Impulsrate vor dem Diffusionsversuch betrug für die Substanz in Kapillare *B*: $N(0) - A = 15672$ Imp/min, in Kapillare *D*: $N(0) - A = 19194$ Imp/min. Für den Nulleffekt lag sie zwischen 640 und 730 Imp/min

T	*Kp*	$t \cdot 10^{-5}$	$N(t) - A$	$D_0 \cdot 10^5$	$\Delta L \cdot 10^2$	$D \cdot 10^5$	$D_{Mittel} 10^5$
°C		sec	$\frac{Imp}{min}$	$\frac{cm^2}{sec}$	cm	$\frac{cm^2}{sec}$	$\frac{cm^2}{sec}$
15,00 ±0,02	*B*	1,468	7157	1,70	+1,5	1,74	
	D	2,520	8630	1,71			
	B	1,440	6313	1,77	—	1,77	1,74 ± 0,05
	D	2,524	7675	1,77			
	B	1,446	6422	1,72	—	1,72	
	D	2,525	7830	1,72			
20,00 ±0,02	*B*	1,998	4648	1,83	—	1,83	
	D	2,772	6985	1,83			
	B	1,542	5933	1,80	—	1,80	1,83 ± 0,05
	D	2,660	7297	1,80			
	B	1,440	6116	1,85	—	1,85	
	D	2,520	7416	1,85			
25,00 ±0,02	*B*	1,447	5793	1,98	−1,9	1,94	
	D	2,570	6984	1,97			
	B	1,446	5757	1,99	−1,9	1,95	1,95 ± 0,05
	D	2,580	6937	1,98			
	B	1,446	5838	1,96	—	1,96	
	D	2,525	7144	1,96			
30,00 ±0,02	*B*	1,449	5646	2,04	—	2,04	
	D	2,544	6848	2,04			
	B	1,440	5880	2,09	−1,8	2,05	2,05 ± 0,04
	D	2,525	6760	2,08			
	B	1,464	5661	2,01	+1,3	2,05	
	D	2,520	6918	2,02			

analytisch durch die Beziehungen

$$\ln D = -1044/T - 7{,}34 \tag{4a}$$

$$\ln \eta = 1124/T - 9{,}02 \tag{4b}$$

darstellen. Der Anstieg ist der jeweiligen scheinbaren Aktivierungsenergie proportional. Sie beträgt für die Selbstdiffusion des Bleitetramethyls $E_{Dif} = 2{,}1 \pm 0{,}4$ kcal/Mol und für die Viskosität $E_{Vis} = 2{,}23 \pm 0{,}09$ kcal/Mol. Bei Zinntetramethyl haben wir für die scheinbaren Aktivierungsenergien die Werte $E_{Dif} = 1{,}9 \pm 0{,}4$ kcal/Mol und $E_{Vis} = 1{,}74 \pm 0{,}09$ kcal/Mol gefunden[16].

3. Diskussion

Für Moleküle, deren Radius r groß gegen den Radius r_L der Lösungsmittelmoleküle ist, gilt das STOKES-EINSTEINsche Gesetz. Bei vergleichbaren Radien treten Abweichungen auf. Dennoch wird man erwarten, daß im Einklang mit der WALDENschen Regel für die Beweglichkeiten von Ionen in Lösungen die Proportionalität zwischen

Tabelle 3. *Aus den Meßdaten berechnete Werte $D\eta$ und $D\eta/T$ für Zinntetramethyl (Stoff 1) und Bleitetramethyl (Stoff 2)*

T	$D_1\eta_1 \cdot 10^8$	$D_2\eta_2 \cdot 10^8$	$\frac{D_1\eta_1}{T} \cdot 10^{10}$	$\frac{D_2\eta_2}{T} \cdot 10^{10}$
°K	dyn	dyn	dyn/grad	dyn/grad
288	$9{,}8 \pm 0{,}3$	$10{,}4 \pm 0{,}3$	$3{,}39 \pm 0{,}10$	$3{,}61 \pm 0{,}10$
293	$9{,}8 \pm 0{,}2$	$10{,}3 \pm 0{,}3$	$3{,}36 \pm 0{,}07$	$3{,}50 \pm 0{,}10$
298	$9{,}8 \pm 0{,}2$	$10{,}2 \pm 0{,}3$	$3{,}30 \pm 0{,}07$	$3{,}43 \pm 0{,}09$
303	$9{,}9 \pm 0{,}2$	$10{,}1 \pm 0{,}3$	$3{,}26 \pm 0{,}04$	$3{,}34 \pm 0{,}07$

dem Diffusionskoeffizienten D und der Fluidität $1/\eta$ in Flüssigkeiten erhalten bleibt, worauf kürzlich FRANCK und JOST[17] hingewiesen haben. In Tab. 3 sind die aus den Meßdaten berechneten Werte $D\eta$ und $D\eta/T$ zusammengestellt. Die Beziehung

$$D_1\eta_1 = D_2\eta_2 \tag{5}$$

[16] In der ersten Arbeit[5] sind die Fehlergrenzen der scheinbaren Aktivierungsenergien zu klein angegeben worden.

[17] E. U. FRANCK und W. JOST, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1054.

ist gut erfüllt, was für Moleküle mit gleichem Radius verständlich ist. Bemerkenswert ist, daß innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls das Produkt $D\eta$ von der Temperatur unabhängig ist, während man nach STOKES die Konstanz der Werte $D\eta/T$ erwarten würde. Dieses Ergebnis haben auch NACHTRIEB und PETIT[18] bei der Selbstdiffusion in flüssigem Gallium und in Quecksilber gefunden.

Nach GIERER, SPERNOL und WIRTZ[19,20] lassen sich die Abweichungen vom STOKES-EINSTEINschen Gesetz durch Einführung eines Korrekturfaktors (Mikroreibungsfaktor) berücksichtigen. Die aus unseren Messungen berechneten Mikroreibungsfaktoren $f_{ex} = 0{,}54$ bis 0,58 sind in guter Übereinstimmung mit der von SPERNOL[20] durch Auswerten einer großen Zahl anderer Stoffpaare gewonnenen Kurve, aus der sich $f_0 = 0{,}56$ für den Fall gleicher Radien von gelöstem Stoff und Lösungsmittel ergibt.

Zu einer theoretischen Deutung der Diffusion in Flüssigkeiten kann man als nullte Näherung entweder Ansätze für die Diffusion in verdünnten Gasen oder Ansätze für die Diffusion in Kristallen benutzen. In verdünnten Gasen ist der Diffusionskoeffizient nach MEYER[21] und anderen Autoren proportional dem Produkt der mittleren Molekülgeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge. Letztere Größe ist bei genügend hohen Temperaturen allein durch die Molekülabmessungen gegeben. Bei tieferen Temperaturen ist nach SUTHERLAND eine Korrektur erforderlich, um der Anziehung der Moleküle vor der unmittelbaren Berührung Rechnung zu tragen. Falls die Wechselwirkungsenergien als Funktion des Abstandes für zwei verschiedene Gase gleich sind, sind auch die SUTHERLAND-Konstanten gleich. Für verschiedene Stoffe 1 und 2 mit gleichen Abmessungen und gleichen Wechselwirkungsenergien ist daher zu erwarten, daß das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten D_1 und D_2 im verdünnten Gaszustand allein durch das Verhältnis der mittleren Molekülgeschwindigkeiten gegeben ist, die ihrerseits umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Molekulargewichten M_1 und M_2 sind. Somit erhält man

$$D_1/D_2 = (M_2/M_1)^{1/2}. \tag{6}$$

[18] N. H. NACHTRIEB and J. PETIT, J. chem. Physics **24** (1956) 746.

[19] A. GIERER und K. WIRTZ, Z. Naturforsch. 8a (1953) 532.

[20] A. SPERNOL und K. WIRTZ, Z. Naturforsch. 8a (1953) 522; A. SPERNOL, J. physic. Chem. **60** (1956) 703.

[21] O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase, Breslau, 1895.

Bei der Diffusion in Kristallen über Zwischengitterplätze oder Leerstellen ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient als proportional einer charakteristischen Schwingungsfrequenz, dem Quadrat des Abstandes zwischen benachbarten Potentialminima und einer Exponentialfunktion mit dem Quotienten einer scheinbaren Aktivierungsenergie und kT im Exponenten. Für Stoffe mit gleichen Wechselwirkungsenergien und gleichen Abmessungen sind die letztgenannten Größen als gleich anzunehmen. Unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten D_1 und D_2 zweier Stoffe allein durch das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen gegeben, die ihrerseits bei gleichen Kraftkonstanten umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Molekulargewichten der diffundierenden Teilchen sind. Man erhält auf diese Weise gleichfalls Gl. (6).

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man also gleichlautende Ausdrücke für die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Selbstdiffusionskoeffizient in den Grenzfällen des verdünnten Gases einerseits und des kristallinen Festkörpers andererseits. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit dem experimentellen Befund. Es ist jedoch zu diskutieren, inwieweit die benutzten Voraussetzungen bei dem vorliegenden Stoffpaar Zinntetramethyl—Bleitetramethyl zutreffen.

Für die Diskussion gehen wir vom Grenzfall der Diffusion im verdünnten Gas aus. Dieser Ausgangspunkt erscheint zweckmäßig, da die bei konstantem Volumen bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten in anderen Flüssigkeiten nur wenig temperaturabhängig sind, so daß die formal berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien bei konstantem Volumen nur von der Größenordnung RT sind. Tatsächlich fanden Watts, Alder und Hildebrand[22] für die Selbstdiffusion von Tetrachlorkohlenstoff bei konstantem Druck eine scheinbare Aktivierungsenergie von 3,3 kcal/Mol, bei konstantem Volumen dagegen nur einen Wert von 1,07 kcal/Mol.

Während in einem verdünnten Gas bei gegebener Temperatur die mittlere freie Weglänge und damit der Selbstdiffusionskoeffizient proportional dem Molvolumen ist, hängt in Flüssigkeiten der Selbstdiffusionskoeffizient wesentlich stärker vom Volumen ab. Aus den oben zitierten Messungen an Tetrachlorkohlenstoff kann man entnehmen, daß eine Volumenänderung von 1% eine Änderung des Selbstdiffusionskoeffizienten von etwa 10% zur Folge hat. Dieser

[22] H. Watts, B. J. Alder and J. H. Hildebrand, J. chem. Physics **23** (1955) 659.

Sachverhalt ist so gedeutet worden, daß in erster Näherung der Selbstdiffusionskoeffizient einer Flüssigkeit proportional dem sogenannten „freien Volumen" ist. In diesem Zusammenhang ist das „freie Volumen" pro Mol definiert als die Differenz zwischen dem tatsächlichen temperatur- und druckabhängigen Molvolumen und dem effektiven Grenzwert des Molvolumens bei hohem Druck entsprechend einer dichtesten Packung von starren Molekülen. Je geringer die Packungsdichte ist, desto größer wird das „freie Volumen" und damit der Selbstdiffusionskoeffizient sein. Somit wird man in Flüssigkeiten die Gültigkeit von Gl. (6) nur dann erwarten können, wenn die „freien Molvolumina" der beiden flüssigen Stoffe gleich sind.

Tab. 4 zeigt, daß für Zinntetramethyl und Bleitetramethyl Gl. (6) mit erstaunlich guter Näherung erfüllt ist. Im Hinblick auf die Übereinstimmung zwischen der theoretischen Gl. (6) und dem experimentell

Tabelle 4. *Vergleich der Verhältnisse der experimentell bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten von Zinntetramethyl D_1 und Bleitetramethyl D_2 mit der Wurzel aus dem Verhältnis der reziproken Massen*

V_1/V_2 gibt das Verhältnis der Molvolumina an

T °C	D_1/D_2	$(M_2/M_1)^{1/2}$	V_1/V_2
15	1,24 ± 0,05	1,222	1,037
20	1,25 ± 0,04	1,222	1,038
25	1,23 ± 0,04	1,222	1,039
30	1,23 ± 0,03	1,222	1,039

gefundenen Verhalten von D_1/D_2 könnte man den Schluß ziehen, daß die freien Volumina der beiden Stoffe gleich sind. Ein derartiger Schluß unterliegt allerdings gewissen Bedenken. Das Molvolumen von Bleitetramethyl ist um fast 4% kleiner als das Molvolumen von Zinntetramethyl. Die aus Elektronenbeugungsaufnahmen abgeleiteten Metall-Kohlenstoffabstände sind mit einem Fehler von mindestens 1% behaftet und gehen in die Berechnung des Molvolumens ohne freien Anteil mit der dritten Potenz ein. Gleiche „freie Molvolumina" würden also nur dann vorhanden sein, wenn auch das Molvolumen bei dichtester Packung für Bleitetramethyl um etwa 4% kleiner als für Zinntetramethyl, d. h. der Molekülradius von Bleitetramethyl um 1,2% kleiner als für Zinntetramethyl wäre. Eine derartige Annahme wird durch die in der Literatur angegebenen Metall-Kohlenstoffabstände von 2,20 ± 0,01 Å für Bleitetramethyl[6] und 2,18 ± 0,03 Å

für Zinntetramethyl[7] nicht unterstützt. Bei konservativer Abschätzung der Unsicherheiten der Metall-Kohlenstoffabstände erscheint es jedoch nicht unmöglich, daß der Molekülradius von Bleitetramethyl 1,2% kleiner als der von Zinntetramethyl ist.

Die Tatsache gleicher äußerer Elektronenkonfigurationen der beiden Moleküle spricht zugunsten angenähert gleicher Wechselwirkungsenergien und damit auch angenähert gleicher „freier Volumina". Sie reicht aber nicht aus, um eine untere Schranke für den Unterschied der „freien Molvolumina" anzugeben. Dazu wären detaillierte Kenntnisse der Wechselwirkungsenergien erforderlich. Unterschiede der Wechselwirkungsenergien in flüssigem Bleitetramethyl und Zinntetramethyl können aber ohne nähere Prüfung nicht außer acht gelassen werden, da andere durch Wechselwirkungsenergien bestimmte Stoffeigenschaften verschieden sind. Unter anderem sei vermerkt, daß die Dampfdrucke, die Verdampfungswärmen[23,24] und auch die scheinbaren Aktivierungsenergien der isobaren Viskosität[5] verschieden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in Tab. 4 angegebene Beziehung (6) unter speziellen Voraussetzungen theoretisch deutbar ist. Inwieweit diese Voraussetzungen jedoch für das Stoffpaar Zinntetramethyl–Bleitetramethyl erfüllt sind, läßt sich zur Zeit nicht eindeutig entscheiden, so daß die gute Annäherung an (6) vorerst als mehr oder weniger zufällig erscheint[25].

Herrn Dr. V. Freise bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn F. Sauer für den Aufbau der elektronischen Apparate und beiden für viele Diskussionen und Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn H. Oberem danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Glasapparatur. Herrn Professor Dr. C. Wagner danke ich für sein förderndes Interesse.

---

[23] H. W. Thompson and J. W. Linnet, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 681.
[24] Y. Tanaka und Y. Nagai, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **5** (1929) 78.
[25] Siehe auch: N. Riehl und G. Wirths, Z. physik. Chem. **194** (1950) 97.

Lebenslauf

Am 9. Oktober 1927 wurde ich in Neisse, Oberschlesien, als Sohn des Regierungsamtmannes Ernst Bambynek und seiner Ehefrau Olga, geb. Kokott, geboren. Im Jahre 1934 trat ich in die Volksschule ein und besuchte ab 1938 die Oberschule „Carolinum" zu Neisse. Im Jahre 1948 legte ich die Reifeprüfung an der Oberschule in Salzgitter ab.

Im WS 1948/49 immatrikulierte ich mich an der Universität Göttingen und begann das Studium der Mathematik und Physik. Nach dem 5. Semester bestand ich das Zwischenexamen für Mathematiker. Im Laufe des weiteren Studiums wurde mein Interesse besonders für physikalische Chemie geweckt. Im SS 1953 begann ich im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. Bonhoeffer die Diplomarbeit, in der die Selbstdiffusion von Zinntetramethyl untersucht wurde. Im Jahre 1956 bestand ich das Diplom-Hauptexamen und arbeitete anschließend auf dem Gebiet der Diffusion in Flüssigkeiten weiter.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika unter anderen bei den Herren Professoren: R. Becker, K. F. Bonhoeffer, W. Jost, Th. Kaluza, H. Kopfermann, R. Pohl, F. Rellich, F. Sauter und E. Wicke, so wie bei den Herren Dozenten R. Schlögl und H. Strehlow.